The Society for Bioscience and Bioengineering, Japan

電子授受反応を主導する光合成色素

村上　明男

地球の生物と生態系は，太陽からもたらされる輻射エネルギーによって支えられている．太陽光は地球表層に張り巡らされた光合成色素によって捕集され，そのエネルギーは光合成電子伝達系を駆動し，生命活動の原動力となるエネルギー供給分子（ATP）と高還元物質（NADPH）を生成する．これらのエネルギー物質は二酸化炭素の固定などに使われる．光合成生物（光独立栄養生物，生産者）が合成した有機物は，食物網によって従属栄養生物（消費者）へ受け渡される．これらの生物の死骸は，従属栄養性の微生物（分解者）によって分解され，栄養塩として環境中に戻される．このように地球生態系におけるエネルギー流と物質循環は光合成反応が牽引する形で稼働している．

酸素発生型光合成では，光化学系II反応中心によって水分子から電子が引き抜かれる．この際に分解副産物として生じる分子状酸素は細胞外の環境中に放出される．酸素はヒトも含めた好気性生物が行う酸素呼吸に使われるが，そのほぼすべてが光合成によってもたらされる．

本稿では，光エネルギー変換システムにおいて，どのように電子の流れが制御され，複合システム全体の最適化が図られているか，主役となる光合成（アンテナ）色素についての話題を中心に概説する．

光で駆動される電子授受システム

光エネルギー変換システムは，光捕集・電荷分離・電子伝達・ATP合成など，いくつかの反応素過程から成り立つ複合システムである．各素反応の調節や相互の連携は，電子移動やプロトン輸送の方向性の確保や効率の維持のために必要となる．これらの反応の効率化や足場として，酸素発生型光合成生物（植物・藻類・シアノバクテリア）では，チラコイド膜と呼ばれる特別な膜構造や葉緑体が発達している．

光捕集役の光合成アンテナ色素複合体は，チラコイド膜の表在性あるいは内在性タンパク質として反応中心複合体に隣接し，アンテナ色素間での励起エネルギー移動と反応中心へのエネルギーの受け渡しを行う[1,2]．電荷分離を起こす光化学系反応中心では，アンテナ色素で集約された光エネルギーにより水が分解され，水から引き抜かれた電子により電子伝達（電子授受の連鎖）が開始される[1,2]．電子伝達系では，光化学系II反応中心複合体とシトクロムb_6-f複合体の間，およびシトクロムb_6-f複合体と光化学系I反応中心複合体の間で電子授受を担う電子運搬体（膜内在性のプラストキノンと膜表在性のプラストシアニン）が介在し，光化学系IIから光化学系Iへの一方通行で電子が受け渡される[1,2]．また，電子伝達に共役して膜を介したプロトンの濃度勾配が形成され，そのエネルギーによりATPが合成される．NADPHは光化学系Iの電子伝達系末端で生成される．

反応を担う素子（タンパク質，色素，電子運搬体など）の生合成，素子間での複合体形成，各複合体のチラコイド膜への配置・配向（表裏性）などには正確さが求められる．また，反応に伴って損傷した素子を迅速に分解・除去し，新たに生成した素子で置換する修復機構やさまざまな調節機構なども備わっている．光エネルギー変換システム全体としての反応を効率良く進行させるため，代謝反応ネットワークの形成（共役・連携）や環境条件に応じたシステムの再構築（調節・順化）による最適化が恒常的に行われる．

光合成の電子伝達系の一部では，呼吸系と酷似した部品が用いられている．呼吸エネルギー変換システムに色素が組み込まれることで，電子授受反応が光エネルギーで駆動できるようになり，光合成のひな形が誕生したと考えられる．その後の進化の中で，酸素発生型光合成システムという，他に類を見ない精緻な反応装置がつくりあげられた．生体エネルギー変換反応の中枢を担うのは，光合成系でも，呼吸系でも，ともに電子授受反応である[1,2]．

光合成色素の役割と分布

葉や花の色をつくる色素，フラボノイド・カロテノイド・ベタレイン・クロロフィルのうち，カロテノイドとクロロフィルが光合成色素として機能する[3–5]．これに，特定の藻類がもつビリンを加え[6,7]，光合成色素は3グループに大別される（表1）．光合成色素は，長いπ電子共役系により太陽光の可視光成分を吸収する．色素ごとの固有の吸収帯は高い分子吸光係数を伴う[1,2]（図1）．一般的に，共役系が長いほどより長波長の光を吸収することができる．また，これらの色素が特定のタンパク質に結合し，さらに分子集団を構築することにより，吸収

著者紹介　神戸大学 自然科学系先端融合研究環 内海域環境教育研究センター（准教授） E-mail: akiomura@kobe-u.ac.jp

NII-Electronic Library Service

The Society for Bioscience and Bioengineering, Japan

表1. 光合成システムで機能する色素

色素	生理機能
クロロフィル	光吸収・励起エネルギー移動 電荷分離・電子伝達
カロテノイド	光吸収・励起エネルギー移動 光障害防御
ビリン	光吸収・励起エネルギー移動*,** 補色馴化の光環境センサー* 形態形成などの光環境センサー***

*シアノバクテリア，**紅藻，***植物

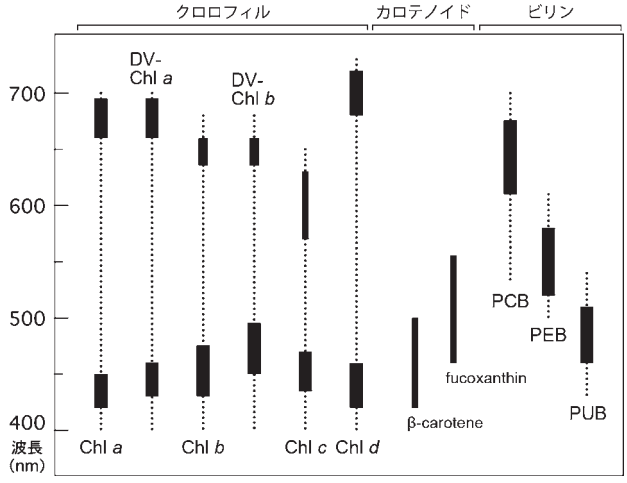

図1. 光合成色素の吸収波長領域．実線部分は各色素の主要な吸収波長領域を，線幅は吸収の強弱を概念的に示す．カロテノイドは代表例のみ示す．Chl：クロロフィル，DV：ジビニル，PCB：フィコシアノビリン，PEB：フィコエリスロビリン，PUB：フィコウロビリン．

可能な波長範囲が拡がり，光合成色素としての機能が増強される．

光合成色素はその役割から，さまざまな波長の光を集め反応中心へ渡すために働く“アンテナ色素（光捕集色素）”と，電荷分離反応の場となる反応中心で働く“反応中心色素”に区別される．さらに，一部の色素は過剰な光による光合成系の損傷を防ぐため，“光障害防御剤”として働く．すべての光合成色素（クロロフィル・カロテノイド・ビリン）はアンテナ色素として働くことができるが，光誘起電子移動を担えるのはクロロフィルだけである．光合成色素によって捕捉された光エネルギーは光化学系反応中心に集約され，高いエネルギーが必要な電荷分離反応に使われる．また，カロテノイドは過剰な光によってアンテナ系や光化学系反応中心複合体が損傷することを回避・低減するためにも使われる．

光合成系に組み込まれている反応中心色素はわずかなので，光合成生物（植物の葉や藻類の細胞）の色彩は，おもにアンテナ色素の種類と量によって決まる．葉緑体の共生進化の過程で，電子伝達系や光化学系反応中心はほとんど変化しない中，アンテナ色素の置換が幾度も起きたため，アンテナ色素は光合成生物間で多様性に富んでいる．藻類は，緑藻・紅藻・褐藻・藍藻などと古くから色により区別されてきたが，現在でも色の由来となる光合成色素の組成は分類基準として重視されている．

クロロフィル　クロロフィル（Mgをもつポルフィリン誘導体）は光合成色素として特化しているが，花弁などの非光合成器官に蓄積することもある[3]．クロロフィルの大半は“アンテナ色素”として集光性クロロフィル結合タンパク質などに結合し，光エネルギーの吸収と光化学系反応中心へのエネルギー伝達を担う．光化学系反応中心では，第一電子供与体・アクセサリークロロフィル・第一電子受容体として，少数のクロロフィル*a*およびその誘導体が寄与している．一方，クロロフィル*b*，*c*，*d*，およびジビニル型クロロフィル*a*，*b*は特定の分類群にだけ存在する．

カロテノイド　カロテノイド（テトラテルペン）は非光合成生物にも広く分布する多機能な色素である[4]．光合成系においては青色光～緑色光を吸収し，反応中心クロロフィルへエネルギーを渡すアンテナとしての機能のほか，光障害の回避機能ももつ．光化学系反応中心の近傍に存在するβ-カロテンは，光障害時に生じる一重項酸素や活性酸素などの消去機能を担う．アンテナ色素としては，生物の分類群ごとに固有の分子種をもつことが多い．渦鞭毛藻の水溶性のペリジニン-クロロフィル*a*-タンパク質を除き，カロテノイドは膜タンパク質に結合している．

ビリン　ビリン（直鎖テトラピロール）はシアノバクテリア・紅藻・クリプト藻でのみ機能し，おもに光化学系IIの主アンテナ色素として緑色光～橙色光を吸収する[6,7]．ビリンは，水溶性タンパク質のシステイン残基と共有結合しているため，有機溶媒抽出が困難で，他の光合成色素とは異なり色素タンパク質（フィコビリン）の機能単位で取り扱うことが多い．アポタンパク質への結合により，ビリンのコンフィグレーションと分光特性（吸収・蛍光スペクトル）は大きく変化する．シアノバクテリアと紅藻では，フィコビリンはリンカータンパク質を介して超分子会合体“フィコビリソーム”を形成し，チラコイド膜のストローマ（細胞質）側表面に配列される．なお，光合成色素以外にも，植物の光環境センサー分子や昆虫の体色発現などとして使われている．

NII-Electronic Library Service

The Society for Bioscience and Bioengineering, Japan

色素の光環境への適合

光合成生物は，地球表層の狭い範囲（厚さ300 m）に棲み分けている．樹高100 mのセコイアの樹冠から，熱帯・亜熱帯の海面下200 m付近に生息するピコシアノバクテリア（サイズ1 μm以下）まで，吸収波長領域の異なるさまざまな光合成色素が光環境に応じて使い分けられている．

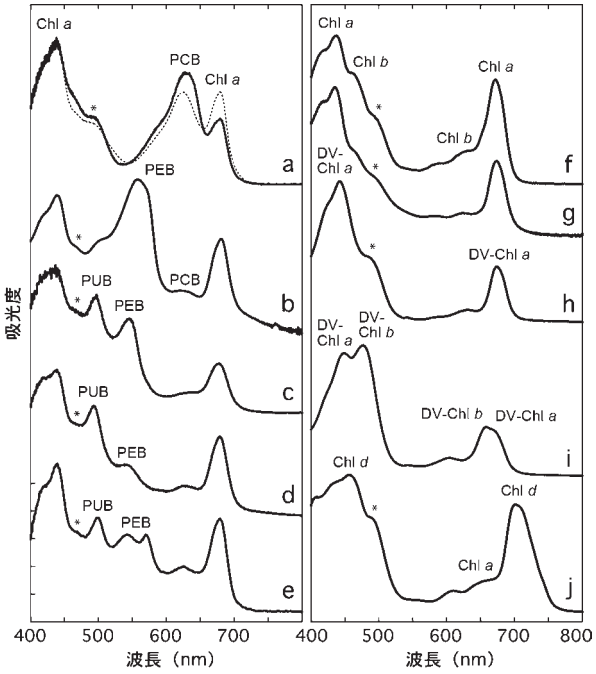

図2．海産シアノバクテリアの生体吸収スペクトル．左列にクロロフィル*a*をもつ一般的な種．右列に特殊なクロロフィルをもつ種を配置した．a：*Synechococcus*（点線は淡水産*Synechocystis*），b：*Phormidium*，c：*Synechococcus*，d：*Synechococcus*，e：*Synechocystis*，f：*Prochloron*，g：*Prochlorothrix*，h：*Prochlorococcus*（強光適応型），i：*Prochlorococcus*（弱光適応型），j：*Acaryochloris*.
*カロテノイドによる吸収領域．略号は図1参照.

太陽の光が海の中に入ると，光強度は水深とともに急速に減衰し，海面上の0.1–1%の光量が到達する水深までの範囲を真光層（有光層）と呼ぶ．光合成生物による違いはあるが，海面上の0.1–1%の光量があれば，光合成量が呼吸量を上回ることができる．この光量を光補償点，この光量が届く水深を補償深度と呼ぶ．たとえば，貧栄養で透明度が高い（亜）熱帯海域の場合，水深100–150 m付近までは1%の光が届く．光強度の減衰に加え，水分子による赤色光～近赤外光の吸収や懸濁粒子による紫外光の散乱などにより，光の波長分布は水深とともに変わり，外洋の補償深度付近では青色光に偏る．一方，沿岸域などの栄養豊富な海域では，植物プランクトンなどの影響が重なるので，光補償深度はかなり浅く，波長分布は緑色から橙色に偏ることが多い．

シアノバクテリア（特に淡水産種）は，クロロフィル*a*とフィコシアノビリン（タンパク質に結合したものは，フィコシアニン，アロフィコシアニンと呼ばれる）の組合せをもち，細胞は藍色（青緑色）を呈することが多い．ところが，海産シアノバクテリアの中には，クロロフィルとビリンの色素組成にさまざまなバリエーションが見られる（表2）．

沿岸の潮間帯付近には，クロロフィル*a*に加えクロロフィル*b*やクロロフィル*d*をもつ特殊なシアノバクテリアが見つかっている（図2，表2）．黄緑色を呈する*Prochloron*は，熱帯サンゴ礁浅海域に生息するジデムニ科ホヤ固有の共生藻で，ビリンを完全に失い，代わり

表2．海産シアノバクテリアの光合成色素の多様性

細胞の色	属名	クロロフィル	ビリン	カロテノイド	生息水深
青緑色（藍色）	*Synechococcus*	Chl *a*	phycocyanobilin	β-carotene zeaxanthin	～50 m
紅色～褐色	*Synechococcus* *Phormidium*	Chl *a*	phycoerythrobilin phycocyaobilin phycourobilin	β-carotene zeaxanthin	～100 m
黄緑色	*Prochloron*[1]	Chl *a* >> Chl *b*	------	β-carotene zeaxanthin	沿岸・浅瀬
黄緑色	*Acaryochloris*[2]	Chl *a* << Chl *d*	（phycocyanobilin）	α-carotene zeaxanthin	沿岸・浅瀬
黄緑色	*Prochlorococcus*[3]	DV-Chl *a* >> DV-Chl *b*	------	α-carotene zeaxanthin	～50 m
緑色	*Prochlorococcus*[4]	DV-Chl *a* << DV-Chl *b*	------	α-carotene zeaxanthin	50～200 m

[1]無脊椎動物共生藻，[2]海藻などの付着藻，[3]強光適応型，[4]弱光適応型，属名は代表例，カロテノイドは主要なものを記載.

NII-Electronic Library Service

The Society for Bioscience and Bioengineering, Japan

にクロロフィル*b*を微量もつシアノバクテリアである[8]．また，海藻などの付着藻として見つかることが多い黄緑色の*Acaryochloris*は，クロロフィル*d*を大量にもつ一方で，クロロフィル*a*を僅かしかもたないシアノバクテリアである[9]．クロロフィル*d*の吸収極大は700 nm付近にあるため，クロロフィル*a*（680 nm）ではカバーできない長波長の赤色光や遠赤色光（700–750 nm）を光合成に利用することができる．ビリンを失っている訳ではないが，発現量はかなり低くアンテナとしての機能は限定的である．

熱帯・亜熱帯の貧栄養の外洋域では，多様な色素組成をもつピコシアノバクテリアが優占している．この海域の水深100 m付近までに分布している*Synechococcus*は，淡水産種などに比べるとビリン含量が高く，またビリンの分子種も多様であるため，青緑色，鮮紅色，赤褐色など細胞の色はカラフルである（図2，表2）．特に深所性の種では，緑色光を効率良く吸収するフィコエリスロビリンや，青色光を吸収するフィコウロビリンの含量が高い．

より水深の深い真光層限界付近には，緑色の*Prochlorococcus*（弱光型）が優占している．通常のクロロフィル*a*，*b*はテトラピロール環にビニル基が1個ついたモノビニル型であるが，*Prochlorococcus*だけは例外的にビニル基が2個ついたジビニル型のクロロフィルをもつ．ジビニル型クロロフィルは，短波長側の吸収帯（Soret帯）の吸収極大波長がモノビニル型より約10 nm長波長側へシフトするため，外洋の真光層限界領域にかろうじて届く青色光（480–500 nm）を有効利用することができる（図1）．特に大量のジビニルクロロフィル*b*をもつ*Prochlorococcus*（弱光型）の吸収スペクトルは，この光条件に巧みに適合している（図2，表2）．*Prochlorococcus*（弱光型）は通常明るい場所で生育できないが，ジビニルクロロフィル*b*を激減させ，浅い水深での明るい環境に適応した*Prochlorococcus*（強光型）も見つかっている．ジビニルクロロフィル型光合成については，まだ解明すべきことがいくつも残されている[10]．

このように海産シアノバクテリアは，光環境に合わせてアンテナ色素を創り出す“適応進化”によってそのニッチェを拡げているものと考えられる．一方，真核藻類の中にも，沿岸域の海中の緑色光を吸収するため，特有のケトカロテノイドを利用するものがみられる．褐藻・珪藻のフコキサンチン，一部の緑藻のシフォナキサンチン，大多数の渦鞭毛藻のペリジニンである（図1）．これらのケトカロテノイドには，アポタンパク質との結合で530 nm付近に吸収極大を示す共通点が見られ，緑色光のもとで光合成を営むことが可能である．

また，ある種のシアノバクテリアには，アンテナ色素系の環境応答として特異な能力が備わっている．この調節は“補色馴化（補色適応）”と呼ばれ，赤色光下では青色のフィコシアニン（フィコシアノビリン）を，緑色光下では紅色のフィコエリスリン（フィコエリスロビリン）をつくり分けることができる．

このようにシアノバクテリアや藻類は，水中の多様な光環境のもとで電子授受反応を効率良く誘起させることができる．アンテナ色素系に可塑性・柔軟性・多様性をもたせ，さまざまな色素分子種・色素組成・存在様式・分光特性・調節システム，などを駆使して，時空間的に変動する光を集め続けている．

電子授受システムの最適化

アンテナ色素系における調節に加え，さらにダイナミックな調節も光エネルギー変換システムに備わっている．アンテナ色素系から両光化学系へのエネルギー分配量の調節，および光化学系I反応中心と光化学系II反応中心の量比の調節，などである．これらも，さまざまな光環境のもとで，光合成の電子授受システムを最適な状態に維持するための調節である．

光エネルギー変換システムの駆動効率を維持するための鍵は，2種の光化学系反応中心（光化学系IとII）の駆動バランスを協調させる点である．両光化学系の励起バランスが保たれることで，両光化学系の間を結ぶ電子授受システムが順調に駆動し，光エネルギー変換効率が高く維持される．しかし，何らかの要因で両光化学系の駆動が一方に偏ると，両光化学系間の電子授受システムが滞り，変換効率が低下する．たとえば，下流側の光化学系Iを過剰励起する光条件（赤色光）では光化学系IIからの電子流入が不足し，電子授受システムは過度の酸化状態になる．反対に，上流側の光化学系IIを過剰励起する光条件（緑色光や橙色光）のもとでは，下流側の光化学系Iでの電子の受け取りに限度があるため，電子授受システムは過度の還元状態になる．両ケースともに，システム全体のエネルギー変換効率は顕著に低下する[11,12]．

特に，シアノバクテリアや紅藻の場合，光化学系Iと光化学系IIの間でアンテナ色素の分布とその分光特性が大きく異なるため，不具合が大きくなる．光化学系Iにはクロロフィル*a*（680–700 nmの光を吸収）が，光化学系IIにはフィコシアニン（630 nm付近の光を吸収）やフィコエリスリン（540–570 nmの光を吸収）が，大きく寄与しているため，光条件の違いは二つの光化学系の駆動バランスとその間の電子授受システムに大きな影響を与える．光化学系Iと光化学系IIの量比は1：1と常に

NII-Electronic Library Service

The Society for Bioscience and Bioengineering, Japan

一定に保たれると思われがちであるが，増殖時の光条件（光強度や波長分布）によって変動することが見いだされている．特に，シアノバクテリアでは，光などの条件設定次第でこの量比を大きく変えることができる（光化学系I / 光化学系II = 0.7–5）[11,12]．この調節において，光化学系Iの合成量が変わること，光化学系IIや電子授受系の中間に位置するシトクロムb_6-f複合体の量は常に一定を保つこと，光化学系の量比調節でエネルギー変換効率が高く維持されること，などが明らかにされている．さらに，シトクロムb_6-f複合体などの電子授受反応についての*in vivo*解析から，光環境に適応した状態では電子授受反応が順調に進行し，中間電子伝達体の酸化還元状態が最適状態に維持されていることが示された．一方，適応前の光条件のもとでは，過度の酸化状態あるいは過度の還元状態に偏る．これらの結果から，シトクロムb_6-f複合体などの酸化還元状態が光化学系量比の調節シグナルとして機能しうるモデルが提唱されている[11,12]．光化学系量比の調節の生理学的意義は，アンテナ系の調節などと同様に，光の有効利用にある．

酸素発生型光合成は，2種の反応中心とさまざまなアンテナ系をもつ複合システムなので，さまざまな調節システムを駆使して光エネルギー変換全体の反応効率を維持していると考えられる．システム全体での反応のバランスや電子授受システムの“レドックスバランス”を保つことが，電子授受システム最適化の要になっている．

e-バイオへの期待

近年，光合成微生物を利用したバイオエネルギー生産の研究が進められている．光合成微生物の代謝産物（糖や脂質）の利用法開発・代謝産物の生産性向上・外来遺伝子群導入による人工産物の生産・生物の光合成機構をモデルにした人工光合成の開発，などが期待されている．地表に降り注ぐ太陽の光エネルギーのうち，光合成に使われるのは1%以下に過ぎない．光合成色素についてのさらなる理解により，光の利用効率を高めることへの可能性が広がるだろう．また，水素発生や窒素固定などの応用の際にも，光合成反応で生じる還元力の有効利用や増強が課題となる[13]．海の中は天然色素の宝庫である．これらの活用はe-バイオの拡がりにも資すると思われる[14–16]．

本研究は，学術創成研究（17GS0314），科学研究補助金・基盤研究B（23370013），JST, CRESTの援助によって行われた．

文　献

1) 垣谷俊昭, 三室　守:電子と生命, p. 180, 共立出版 (2000).
2) 山崎　巖：光合成の光化学，p. 190，講談社 (2011).
3) 三室　守：クロロフィル，p. 305，裳華房 (2012).
4) 高市真一：カロテノイド，p. 267，裳華房 (2006).
5) 武田幸作ら：植物色素フラボノイド，p. 695，文一総合出版 (2013).
6) 三室　守ら：蛋白質核酸酵素, **42**, 2613 (1997).
7) 村上明男：藻類ハンドブック，p. 238，エヌ・ティー・エス (2012).
8) Hirose, E. *et al.*: *Handbook of Cyanobacteria*, p. 161, Nova Science Publisher (2009).
9) 村上明男ら：遺伝, **58**, 82 (2004).
10) Mimuro, M. *et al.*: *Biochim. Biophys. Acta*, **180**, 471 (2011).
11) Fujita, Y. *et al.*: *Algal Adaptation to Environmental Stresses*, p. 135, Springer-Verlag (2001).
12) 村上明男，佐藤公行：光シグナルトランスダクション，p.101，シュプリンガー・フェアラーク東京 (1999).
13) Yamanaka, R. *et al.*: *AMB Express*, **1**, 24 (2011).
14) 三室　守：生物工学，**89**, 121 (2011).
15) 村上明男：日本海水学会誌，**64**, 268 (2010).
16) 村上明男：生物工学，**90**, 264 (2012).

NII-Electronic Library Service